

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-064009
(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

H01F 1/053
B22D 11/06
B22F 1/00
B22F 9/08
C21D 6/00
C22C 38/00
C22C 45/02
H01F 1/06
H01F 1/08

(21)Application number : 2000-250947

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.2000

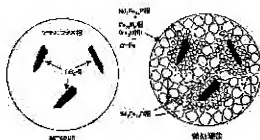
(72)Inventor : MITSUGI TOSHIO
KANEKIYO HIROKAZU

(54) IRON-BASED RARE EARTH ALLOY MAGNET AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an iron-based rare earth alloy magnet which is small in rare earth content, high in magnetization properties, and excellent in rectangularity on a demagnetization curve.

SOLUTION: An iron-based rare earth alloy magnet has composition represented by a compositional formula, $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{QxRyMz}$. T is one or more elements selected from Co and Ni; Q is one or more elements selected from B(boron) and C(carbon); R is one or more rare earth elements excluding La and Ce; and M is Ti. In the formula, (x), (y), (z), and (m) are so set as to satisfy formulas, $10 < x \leq 20$ atom%, $6 \leq y < 10$ atom%, $0.1 \leq z \leq 12$ atom%, and $0 \leq m \leq 0.5$ atom%. This magnet contains a Ti-based boride phase even in a stage in which it is solidified by quenching, and a structure capable of displaying excellent magnet characteristics can be formed in the magnet by the action of the Ti-based boride phase.



(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テークコード (参考)
H 0 1 F 1/053		B 2 2 D 11/06	3 6 0 B 4 E 0 0 4
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B 2 2 F 1/00	Y 4 K 0 1 7
B 2 2 F 1/00		9/08	M 4 K 0 1 8
9/08		C 2 1 D 6/00	B 5 E 0 4 0
C 2 1 D 6/00		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-250947(P2000-250947)

(22) 出願日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 三次 敏夫

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 金清 裕和

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

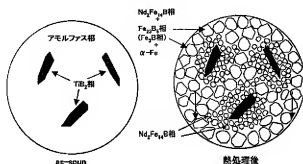
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄基希土類合金磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 希土類元素が少ないながらも高い磁化を示し、減磁曲線の角形性にも優れた鉄基希土類合金磁石を提供する。

【解決手段】 組成式が $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-y-z}\text{Q}_y\text{R}_z\text{M}_z$ 表現される鉄基希土類合金磁石である。TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはB (硼素) およびC (炭素) からなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTiである。x、y、z、およびmは、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 \leq y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ の関係を満足する。この磁石は、結晶化熱処理前の急冷凝固状態にある段階から、Ti基ホウ化物相を含有しており、このTi基ホウ化物相の働きにより、優れた磁石特性を発揮し得る組織構造が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が $(\text{Fe}_{1-a}\text{Ta})_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ (T はCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、 Q はBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、 R はLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、 M はTi)で表現され、組成比率 x 、 y 、 z 、および m が、それぞれ、
 $10 < x \leq 20$ 原子%、
 $6 \leq y < 10$ 原子%、
 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および
 $0 \leq m \leq 0.5$

を満足し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有する鉄基希土類合金磁石。

【請求項2】 前記強磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項3】 前記強磁性相は、鉄基ホウ化物相および $\alpha\text{-Fe}$ 相を含む請求項1または2に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項4】 前記鉄基ホウ化物相は、 Fe_3B および/または Fe_{23}B_6 を含んでいることを特徴とする請求項3に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項5】 組成比率 x および z が、それぞれ、 $13 \leq x \leq 20$ 原子% および $3.0 \leq z \leq 12$ 原子% を満足する請求項1から4のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項6】 前記Ti基ホウ化物相がTiB₂を含んでいることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項7】 組成比率 x および z が、 $z/x \geq 0.1$ を満足する請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項8】 前記Rの組成比率 y が9.5原子%以下であることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項9】 前記Rの組成比率 y が9.1原子%以下であることを特徴とする請求項8に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項10】 厚さが10μm以上300μm以下の薄帯形状を有している請求項1から9のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項11】 粉末化されている請求項1から9のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項12】 粉末粒子の平均粒径が30μm以上250μm以下である請求項11に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項13】 保磁力 $H_c \geq 480 \text{ kA/m}$ 、残留磁束密度 $B_r \geq 0.7 \text{ T}$ (テスラ)の硬磁気特性を有する請求項1から12のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項14】 請求項11または12に記載された鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したバンド磁石。

【請求項15】 組成式が $(\text{Fe}_{1-a}\text{Ta})_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ (T はCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、 Q はBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、 R はLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、 M はTi)で表現され、組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、
 $10 < x \leq 20$ 原子%、
 $6 \leq y < 10$ 原子%、
 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および
 $0 \leq m \leq 0.5$

を満足する合金の溶湯を作製する工程と、前記合金の溶湯を急冷することによって、少なくともTi基ホウ化物相およびアモルファス相が混在する急冷合金を作製する急冷工程と、前記急冷合金を結晶化し、それによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有し、前記強磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を形成する工程とを包含する鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項16】 Fe、Q (QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素)、R (Rは希土類元素)、およびTiを含有する合金溶湯を作製する工程と、

前記合金溶湯を冷却し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含む凝固合金を作製する工程と、前記凝固合金を加熱することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶構造を持つ化合物相結晶相を成長させ、その後に、 $\alpha\text{-Fe}$ 相結晶相の成長を開始させる工程と、を包含する鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項17】 ストリップキャスト法を用いて前記合金の溶湯を冷却する請求項15または16に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項18】 請求項15から17のいずれかに記載の製造方法によって作製された磁石粉末を用いる工程と、

前記磁石粉末を用いてバンド磁石を作製する工程とを包含するバンド磁石の製造方法。

【請求項19】 組成式が $(\text{Fe}_{1-a}\text{Ta})_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ (T はCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、 Q はBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、 R はLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、 M はTi)で表現され、組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、
 $10 < x \leq 20$ 原子%、
 $6 \leq y < 10$ 原子%、
 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および
 $0 \leq m \leq 0.5$

を満足し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含

む鉄希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項 20】 Fe、Q (QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素)、R (Rは希土類元素)、およびTiを含有する合金溶湯を冷却することによって作製され、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含み、熱処理によって α -Fe相結晶相の成長開始より先にR₂Fe₁₄B型結晶構造を持つ化合物結晶相が成長する組織を有している鉄希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項 21】 請求項 20に記載の鉄希土類合金磁石用急冷合金を加熱することによって作製された鉄希土類合金磁石。

【請求項 22】 R₂Fe₁₄B型化合物相、鉄基ホウ化物相、 α -Fe相、およびTi基ホウ化物相が同一組織内に混在している鉄希土類合金磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種モータやアクチュエータに好適に使用される鉄希土類合金磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、家電用機器、OA機器、および電装品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度B_rが0.5T (テスラ) 以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によれば、残留磁束密度B_rを0.5T以上にすることはできない。

【0003】 現在、0.5T以上の高い残留磁束密度B_rを有する永久磁石としては、粉末冶金法によって作製されるSm-Co系磁石が知られている。Sm-Co系磁石以外では、粉末冶金法によって作製されるNd-Fe-B系磁石や、液体急冷法によって作製されるNd-Fe-B系急冷磁石が高い残留磁束密度B_rを発揮することができる。前者のNd-Fe-B系磁石は、例えば特開昭59-46008号公報に開示されており、後者のNd-Fe-B系急冷磁石は例えば特開昭60-9852号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、Sm-Co系磁石は、原料となるSmおよびCoのいずれもが高価であるため、磁石価格が高いという欠点を有している。

【0005】 Nd-Fe-B系磁石の場合は、安価なFeを主成分として (全体中の0重量%〜70重量%程度) 含むため、Sm-Co系磁石に比べて安価ではあるが、その製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつは、含有量が全

体の10原子%〜15原子%程度を占めるNdの分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることである。また、粉末冶金法による場合は、どうしても製造工程費が多くなる。

【0006】 これに対し、液体急冷法によって製造されるNd-Fe-B系急冷磁石は、溶着工程→液体冷却工程→熱処理工程といった比較的簡単な工程で得られるため、粉末冶金法によるNd-Fe-B系磁石に比べて工程費用が安いという利点がある。しかし、液体急冷法による場合、バルク状の永久磁石を得るには、急冷合金から作製した磁石粉末を樹脂と混ぜ、ボンド磁石を形成する必要があるため、成形されたボンド磁石に占める磁石粉末の充填率 (体積比率) は高々80%程度である。また、液体急冷法によって作製した急冷合金は、磁気的に等方性である。

【0007】 以上の理由から、液体急冷法を用いて製造したNd-Fe-B系急冷磁石は、粉末冶金法によって製造した異方性のNd-Fe-B系系統結晶磁石に比べてB_rが低いという問題を有している。

【0008】 Nd-Fe-B系急冷磁石の特性を改善する手法としては、特開平1-7502号公報に記載されているように、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWからなる群から選択された少なくとも一種の元素と、Ti、V、およびCrからなる群から選択された少なくとも一種の元素とを複合的に添加することが有効である。このような元素の添加によって、保磁力H_dと耐食性とが向上するが、残留磁束密度B_rを改善する有効な方法は、ボンド磁石の密度を向上すること以外に知られていない。

【0009】 Nd-Fe-B系磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的低い組成、すなわち、Nd₃₈Fe_{71.2}B₁₀ (原子%) の近傍組成を持ち、Fe₃B型化合物を主とする磁石材料が提案されている (R. Coehoorn等, J. de Phys., C8, 1988, 669-670頁)。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性であるFe₃B相および硬磁性であるNd₂Fe₁₄B相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンボジット磁石」と称されている。このようなナノコンボジット磁石については、1T以上の高い残留磁束密度B_rを有することが報告されているが、その保磁力H_dは160kA/m〜240kA/mと比較的低い。そのため、この永久磁石材料の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

【0010】 また、ナノコンボジット磁石の原料合金に種々の金属元素を添加し、磁気特性を向上させる試みがなされているが (特開平3-261104号公報、特許第272750号公報、特許第2727506号公報、国際出願の国際公開公報WO03/03403、W.C.Chan, et al., "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF α -

Fe/R₂Fe₁₄B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Mag. n. No. 5, INTERMAG.99, Kyongju, Korea pp.3265-3267, 1999), 必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高い保磁力（例えば $H_c \geq 480 \text{ kA/m}$ ）を維持しながら、残留磁束密度 $B_r \geq 0.7 \text{ T}$ を満足する優れた磁気特性を持つ鉄基合金磁石を安価に製造し得る永久磁石の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による鉄基希土類合金磁石は、組成式が $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ta})_{100-x-y-z} \text{ Q}_x \text{ R}_y \text{ M}_z$ (TはCおよびNからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi) で表現され、組成比率 x, y, z 、および m が、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $0.6 \leq y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有する。

【0013】前記強磁性相の平均サイズは1nm以上100nm以下の範囲内にあることが好ましい。

【0014】好ましい実施形態において、前記強磁性相は、鉄基ホウ化物相および $\alpha\text{-Fe}$ 相を含む。

【0015】好ましい実施形態において、前記鉄基ホウ化物相は、 Fe_3B および/または Fe_{23}B_6 を含んでいる。

【0016】組成比率 x および z は、それぞれ、 $1.3 \leq x \leq 2.0$ 原子% および $0.3 \leq z \leq 1.2$ 原子% を満足することが好ましい。

【0017】好ましい実施形態では、前記Ti基ホウ化物相がTi₂Bを含んでいる。

【0018】組成比率 x および z が、 $z/x \geq 0.1$ を満足することが好ましい。

【0019】前記Rの組成比率 y は9.5原子%以下であることが好ましい。

【0020】前記Rの組成比率 y は9.1原子%以下であってもよい。

【0021】ある好ましい実施形態において、前記磁石は、厚さが10μm以上300μm以下の薄層形状を有している。

【0022】ある好ましい実施形態において、前記磁石は粉末化されている。

【0023】ある好ましい実施形態においては、粉末粒子の平均粒径が30μm以上250μm以下である。

【0024】好ましい実施形態において、保磁力 $H_c \geq 480 \text{ kA/m}$ 、残留磁束密度 $B_r \geq 0.7 \text{ T}$ の硬磁気特性を有している。

【0025】本発明によるボンド磁石は、上記何れかの鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したものである。

【0026】本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、組成式が $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ta})_{100-x-y-z} \text{ Q}_x \text{ R}_y \text{ M}_z$ (TはCおよびNからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi) で表現され、組成比率 x, y, z 、および m が、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $0.6 \leq y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する合金の溶湯を製作する工程と、前記合金の溶湯を急冷することによって、少なくともTi基ホウ化物相およびアモルファス相が混在する急冷合金を製作する急冷工程と、前記急冷合金を結晶化し、それによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有し、前記強磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を形成する工程とを包含する。

【0027】本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、Fe、Q (QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素)、R (Rは希土類元素)、およびTiを含有する合金溶湯を製作する工程と、前記合金溶湯を冷却し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含む凝固合金を製作する工程と、前記凝固合金を加熱することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶構造を持つ化合物相結晶相を成長させ、その後 $\alpha\text{-Fe}$ 相結晶相の成長を開始させる工程とを包含する。

【0028】ストリップキャスト法を用いて前記合金溶湯を冷却することが好ましい。

【0029】本発明によるボンド磁石の製造方法は、上記何れかの製造方法によって作製された磁石粉末を用意する工程と、前記磁石粉末を用いてボンド磁石を製作する工程とを包含する。

【0030】本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、組成式が $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ta})_{100-x-y-z} \text{ Q}_x \text{ R}_y \text{ M}_z$ (TはCおよびNからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi) で表現され、組成比率 x, y, z 、および m が、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $0.6 \leq y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含む。

【0031】本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、Fe、Q (QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素)、R (Rは希土類元素)、およびTiを含有する合金溶湯を冷却することによって作製され、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含み、熱処理によって $\alpha\text{-Fe}$ 相結晶相の成長開始より先にR₂

Fe₁₄B型結晶構造を持つ化合物結晶相が成長する組織を有している。

【0032】本発明による鉄基希土類合金磁石は、上記鉄基希土類合金磁石用急冷合金を加熱することによって作製されたものである。

【0033】本発明による鉄基希土類合金磁石は、R₂Fe₁₄B型化合物相、鉄基ホウ化物相、 α -Fe相、およびT_i基ホウ化物相が同一組織内に混在していることを特徴とする。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の鉄基希土類合金磁石は、Fe、Q（QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素）、R（Rは希土類元素）、およびT_iを含有する鉄基合金溶湯を冷却することによって、T_i基ホウ化物相およびアモルファス相を含む凝固合金を作製した後、この凝固合金を加熱し、結晶化させることによって製造される。

【0035】本発明者は、鉄基希土類合金へ適切な量のT_iを添加し、急冷凝固合金のアモルファス相中にT_iおよびホウ素の化合物相（T_i基ホウ化物相）を形成することにより、結晶化熱処理でT_i基ホウ化物相の周囲に微細な結晶粒が析出し、T_i基ホウ化物相から離れた領域で相対的に大きな結晶粒が析出することを見出した。

【0036】このようなT_i基ホウ化物相の働きを利用することにより、 α -Fe相の相対的な量を抑制するとともに、磁化の高い鉄基ホウ化物相を成長させ、それによって複合型磁石の特性を向上させることができる。

【0037】まず、図1を参照しながら本発明の特徴部を詳細に説明する。図1の左側部分は、本発明による急冷凝固合金の組織構造を示しており、右側部分は、結晶熱処理後の合金組織構造を示している。この図は、透過型顕微鏡（TEM）観察に基づいて作成したものであるが、各構成相（結晶粒）の大きさは必ずしも現実の大きさに対応していない。

【0038】図1に示されるように、本発明による急冷凝固合金は、T_i基ホウ化物相（T_iB₂相）がアモルファス相中に分散した構造を有している。T_iB₂相以外の結晶相はアモルファス相中で特に明瞭には観察されず、原料合金の溶湯を急冷することによりT_iB₂相が優先的に析出したことがわかる。このT_iB₂相は柱状もしくは板状の形状を有しており、そのサイズは、約0.5〜1 μ m×約5 μ m程度である。

【0039】このような組織構造を持つ急冷凝固合金に対して結晶化熱処理を行なうと、アモルファス相から複数種類の強磁性相が析出・成長する。熱処理後の合金は、T_iB₂相以外に、Nd₂Fe₁₄B相、Fe₂₃B相またはFe₃B相、および α -Fe相が混在した組織構造を有している。

【0040】こうして得た磁石合金で注目すべき点は、

T_iB₂相の周囲近傍において相対的に小さな粒徑（20〜40nm）の結晶相が形成され、T_iB₂相から離れた領域において相対的に大きな粒徑（50〜100nm）の結晶相が形成されることにある。そして、このような組織を持つことにより、保磁力および残留磁束密度が向上し、また、減磁曲線の角形性が優れたものとなる。

【0041】次に、図2（a）〜（c）を参照する。図2（a）は、アモルファス相中にT_i基ホウ化物相が形成されている状態を示す模式的断面図である。図2

（b）は、図示されている領域のT_i濃度およびB濃度の分布を示しており、図2（c）は、同領域のNd濃度およびFe濃度の分布を示している。各元素の濃度分布は、Energy Dispersive X-ray Spectroscopyによって得られた実測値に基づいてグラフ化されている。

【0042】図2（b）および図2（c）からわかるように、T_i基ホウ化物相が形成されている領域では、T_iおよびBの濃度が高く、NdおよびFeの濃度が低い。また、B濃度はT_i基ホウ化物相の周囲近傍領域で低く、T_i基ホウ化物相から離れるにつれて増大している。一方、T_i濃度は、T_i基ホウ化物相の近傍で高く、T_i基ホウ化物相から離れるにつれて低下している。

【0043】以上のことから、次のことが成立すると考えられる。

【0044】本発明の合金組成範囲のように、合金溶湯中に過剰なホウ素（B）が存在している場合、適切な量のT_iが添加され、また、急冷速度が適切に制御されると、急冷過程でT_iB₂などのT_i基ホウ化物相がアモルファス相中に分散した急冷凝固合金が得られる。このようにしてT_iB₂などのT_i基ホウ化物相が急冷合金中に生成されると、その周囲近傍領域では、T_i基ホウ化物相形成のためにBが消費され、B濃度の低下が生じる。NdおよびFeがT_i基ホウ化物相に固溶しないことと仮定すると、T_i基ホウ化物相の周囲近傍領域では、NdおよびFeが豊富で、しかもBの不足した状態になりやすい。このような状態では、Nd₂Fe₁₄Bが成長しやすい。その結果、Nd₂Fe₁₄Bの析出・成長速度が低下し、結晶化熱処理に際しては α -Fe相の析出・成長が生じる前に、充分な量のNd₂Fe₁₄B相を生成することが可能になる。すなわち、T_iを鉄基希土類合金に添加することによってT_i基ホウ化物相をアモルファス中に生成すると、 α -Fe相の析出を抑制しつつ、Nd₂Fe₁₄B相を優先的に析出・成長させることが可能になる。

【0045】実験によると、結晶化熱処理工程の初期段階（温度の比較的低い段階）において、T_i基ホウ化物相の近傍でNd₂Fe₁₄B相が多く析出し、その後、熱処理温度の上昇にともなって、T_i基ホウ化物相から離れた領域（Bリッチ領域）に強磁性の鉄基ホウ化物相が

生成される。そして、熱処理温度が更に上昇してゆく、 T_i 基ホウ化物物相から離れた領域に α -Fe 相が成長する。

【0046】磁気特性を評価する実験によると、 T_i 濃度の増加に伴って保磁力 H_c は単調に増加するが、残留磁束密度 B_r は適当な T_i 濃度で極大化した後、所定の濃度以上の T_i が添加されると却って低下する傾向がある。このように、 T_i 濃度の増加に伴って保磁力 H_c が増加してゆく主な理由は、 T_i 濃度の増加に従って、急冷合金中に析出する T_i 基ホウ化物物相の数や大きさが増加し、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の生成量が増加するためと考えられる。

【0047】なお、 T_i を添加しなかった場合は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出に先だって α -Fe 相が析出し、成長しやすい。その結果、結晶化熱処理工程が完了した段階で α -Fe 相は粗大化しており、磁気特性が劣化する。

【0048】以下、本発明の鉄基希土類合金磁石をより詳細に説明する。

【0049】本発明の鉄基希土類合金磁石は、好適には、その組成式が $(Fe_{1-x}T_i)_x(100-x-y-z)Q_xR_yM_z$ で表現される。ここで、 T は Co および Ni からなる群から選択された 1 種以上の元素、 Q は B (ホウ素) および C (炭素) からなる群から選択された 1 種以上の元素、 R は La および Ce を含まない 1 種以上の希土類金属元素、 M は T_i である。

【0050】組成比率を規定する x 、 y 、 z 、および m は、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $6 \leq y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ の関係を満足することが好ましい。

【0051】このように本発明の鉄基希土類合金磁石は、 T_i を添加した希土類-鉄-硼素 (または炭素) 系合金から構成されており、希土類元素の組成比率が全体の 1.0 原子%未満であるにもかかわらず、 T_i の添加によって磁化 (残留磁束密度) が同等のレベルを維持するが、または増加し、減磁曲線の角形性が向上するという予想外の効果が発揮される。

【0052】本発明の鉄基希土類合金磁石では、軟磁性相 (α -Fe や鉄基ホウ化物などの強磁性相) の平均結晶粒径が 1 nm 以上 50 nm 以下の範囲にあるため、各構成粒子が交換相互作用によって結合する結果、硬磁性の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外に α -Fe 相や鉄基ホウ化物相のような軟磁性相が存在していても、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0053】また、本発明では、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を有する鉄基ホウ化物相や α -Fe 相を生成することができる。生成される鉄基ホウ化物相は、例えば、 Fe_3B (飽和磁化 1.5 T) や $Fe_{23}B_8$ (飽和磁化 1.6

T) である。ここで、 $R_2Fe_{14}B$ の飽和磁化は約 1.6 T であり、 α -Fe 相の飽和磁化は 2.1 T である。

【0054】通常、 B の組成比率 x が 1.0 原子%を超え、しかも希土類元素 R の組成比率 y が 6 原子%以上 8 原子%以下の範囲にある場合、 $R_2Fe_{23}B_8$ が生成されるが、このような組成範囲にある原料合金を用いる場合であっても、本発明のように T_i を添加することによって、 $R_2Fe_{23}B_8$ の代わりに $Fe_{23}B_8$ や α -Fe 相を生成することができる。これらの鉄基ホウ化物相は磁化向上に寄与する。

【0055】本発明者の実験によれば、 T_i を添加した場合だけ、 V 、 Cr 、 Mn 、 Nb 、 Mo などの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、 T_i を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、 T_i 基ホウ化物相の形成が、磁化の低いホウ化物相の生成を抑制する上で重要な働きをしていると考えられる。

【0056】また、 T_i を添加した場合は、 α -Fe 相が析出する温度よりも高い温度領域において各構成相の粒成長が抑制され、優れた硬磁性特性が発揮される。そして、 $R_2Fe_{14}B$ 相や α -Fe 相以外の強磁性相を生成し、それによって、合金内に 3 種類以上の強磁性相を含む組織を形成することが可能になる。これに対し、 Nb 、 V 、 Cr などの金属元素を添加した場合は、 α -Fe 相が析出するような比較的高い温度領域で α -Fe 相の粒成長が著しく進行し、 α -Fe 相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなる結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

【0057】なお、 Nb 、 Mo 、 W を添加した場合、 α -Fe 相が析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行えば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁性特性を得ることが可能であるが、このような温度で熱処理を行った合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性の α -Fe 相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジット磁石の構成は形成されていない。また、更に高い温度で熱処理を行うと、 α -Fe 相は、 M を添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、 α -Fe 相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

【0058】一方、 V や Cr を添加した場合は、これらの添加金属が Fe に固溶し、反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、 V や Cr を添加した場合、熱処理に伴う粒成長が充分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

【0059】このように T_i を添加した場合のみ、 α -Fe 相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基ホウ化物

相を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶（後に α -Fe相に変態する γ -Fe）の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてホウ素や炭素とともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を 10^2 ℃/秒 \sim 10^4 ℃/秒程度の比較的低い値にしても、 α -Fe相を析出させることなく、R₂Fe₁₄B型結晶相と α -モルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって重要である。

【0060】合金溶湯を急冷して原料合金を得る方法として、ノズルオリフィスによる溶湯の流量制御を行わずに溶湯をタンディッシュから直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法は生産性が高く、製造コストの低い方法である。R-Fe-B系希土類合金の溶湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲で α -モルファス化するには、通常、B（ホウ素）を10原子%以上添加する必要がある。このようにBを多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後、B濃度の高い非磁性の α -モルファス相が金属組織中に残存し、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比が低下し、磁化の低下を招来する。しかしながら、本発明のようにTiを添加すると、上述した現象が観察されるため、予想外に磁化が向上する。

【0061】【組成の限定理由】Qは、その全量がB（ホウ素）から構成されるか、または、BおよびC（炭素）の組み合わせもしくはC単独から構成される。Qの組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が 10^2 ℃/秒 \sim 10^4 ℃/秒程度と比較的低い場合、粗大な結晶粒が析出するため、その後に熱処理を施しても 480 kA/m 未満のH_{cj}しか得られない。また、液体急冷法の中でも工程費用が比較的に安いストリップキャスト法を採用できなくなり、永久磁石の価格が上昇してしまうことになる。また、Qの組成比率xが20原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存する α -モルファス相の体積比が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有する α -Fe相の存在比率が減少するため、残留磁束密度B_rが低下してしまう。以上のことから、Qの組成比率は10原子%を超え、20原子%以下の範囲に設定することが好ましい。

【0062】Rは、LaおよびCeを実質的に含まない希土類元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化する。ただし、微量のLaやCe（0.5原子%以下）が不可逆的に混入する不純物として存在する場合は問題ない。より具体的には、Rは、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび/またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の6原子%未満になる

と、保磁力の発現に必要なR₂Fe₁₄B型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、 480 kA/m 以上の保磁力H_{cj}を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基ボウ化物相や α -Fe相の存在量が低下し、これらが残留磁束密度B_rの向上に寄与しなくなる結果、0.7T以上のB_rを得ることができなくなる。また、Ti添加の効果を得るためには、希土類元素Rの組成比率yは6原子%以上10原子%未満の範囲に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は、6.5原子%以上9.5原子%以下であり、更に好ましいRの範囲は7.5原子%以上9.1原子%以下である。

【0063】MはTiである。Tiは、Ti基ボウ化物相の生成に必須の元素であり、前述した作用効果を奏し、それによって保磁力H_{cj}および残留磁束密度B_rの向上、および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積(BH)_{max}を向上させる。

【0064】Tiの組成比率zが全体の0.1原子%未満になると、Ti基ボウ化物相が生成されず、本発明の効果が十分に発現しない。一方、Tiの組成比率zが全体の12原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存する α -モルファス相の体積比が増すため、残留磁束密度B_rの低下を招来する。以上のことから、組成比率zは0.1原子%以上12原子%以下の範囲とすることが好ましい。更に好ましいTi濃度の範囲の下限は3原子%であり、更に好ましいTi濃度の範囲の上限は8.0原子%である。また、Qの組成比率xが高いほど、Qを過剰に含む α -モルファス相が形成されやすいため、Ti濃度を高くすることが好ましい。具体的には、 $z/x \geq 0.1$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x \geq 0.2$ を満足させることがより好ましい。

【0065】Feは、上述の元素の含有残量を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素(T)で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%を超えると、0.7T以上の高い残留磁束密度B_rが得られない。このため、置換量は0%以上50%以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoに置換することによって、保磁力H_{cj}が向上するとともに、R₂Fe₁₄B相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上40%以下である。

【0066】次に、図面を参照しながら、本発明の好ましい実施形態を説明する。

【0067】本実施形態では、例えば、図3に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で真空製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用

いることができる。なお、窒素は希土類元素 R と比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスをを用いることが好ましい。

【0068】「液体超急冷装置」図3の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図3(a)は全体構成図であり、図3(b)は、一部の拡大図である。

【0069】図3(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

【0070】急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0071】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を真空 $\sim 5.0 \times 10^{-4}$ Pa の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

【0072】溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0073】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5～2.0 mm である。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、溶湯21の出湯がスムーズに実行される。

【0074】冷却ロール7は、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを製作すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがある。冷却ロール7の直径は例えば300～500 mm である。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0075】図3に示す装置によれば、例えば合計10 kg の原料合金を10～20分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚

さ: $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、幅: $2 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ の合金薄帯(合金リボン) 22となる。

【0076】「液体急冷法」まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯21を製作し、図3の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯21は出湯ノズル5から減圧A雰囲気中の水冷ロール7上に出湯され、水冷ロール7としての接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御する方法を用いる必要がある。

【0077】本実施形態の場合、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 ^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることが好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 ^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることが更に好ましい。

【0078】合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、凝固する。その後、凝固した合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。

【0079】本実施形態では、ロール表面速度を $4 \text{ m}/\text{秒}$ 以上 $50 \text{ m}/\text{秒}$ 以下の範囲内に調節することによって、Ti基溶化物相を含み、それ以外の部分は略アモルファス状態にある急冷合金を製作している。ロール表面周速度が $4 \text{ m}/\text{秒}$ 未満では、結晶相が発生・成長するため、目的とする鉄基希土類合金磁石特性が得られなくなるので好ましくない。一方、ロール表面周速度が $50 \text{ m}/\text{秒}$ を超えると、急冷合金全体がアモルファス相となるため、後の結晶化熱処理工程を行なう場合、結晶化プロセスが急激に進行し、組織の制御が困難になるため好ましくない。好ましいロール急冷速度の範囲は $5 \text{ m}/\text{秒}$ 以上 $30 \text{ m}/\text{秒}$ 以下であり、より好ましいロール急冷速度の範囲は $7 \text{ m}/\text{秒}$ 以上 $20 \text{ m}/\text{秒}$ 以下である。

【0080】なお、本発明で用いる合金溶湯の急冷法は、上述の片ロール法に限定されず、双ロール法、ガスアトマイズ法、ストリップキャスト法、更には、ロール法とガスアトマイズ法とを組み合わせた冷却法などであってもよい。

【0081】上記急冷法の中でも、ストリップキャスト法の冷却速度は比較的低く、 $10^2 \sim 10^4 ^\circ\text{C}/\text{秒}$ である。本実施形態では、適切な量のTiを合金に添加することにより、ストリップキャスト法による場合でもFe初晶を含まない凝固組織が大半を占める急冷合金を形成することができる。ストリップキャスト法は、工程費用が他の液体急冷法の半程度以下であるため、片ロール法に比べて大量の急冷合金を製作する場合に有効であり、量産化に適した技術である。原料合金に対してTiを添加しない場合や、Tiの代わりとしてCr、V、Mn、Mo、Ta、および/またはWを添加した場合には、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を形成しても、F

e 初晶を多く含む金属組織が生成するため、所望の金属組織を形成することができない。

【0082】〔熱処理〕本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を5℃/秒～20℃/秒として、550℃以上850℃以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本発明によれば、Ti基ホウ化物相の働きにより、 α -Fe相よりも先にNd₂Fe₁₄B型結晶相が成長し、 α -Fe相の粗大化が防止されるとともに、磁化の高い鉄基ホウ化物相が生成されるため、磁石特性が向上する。

【0083】なお、熱処理温度が550℃を下回ると、R₂Fe₁₄B型結晶相が析出しないため、保磁力が発現しない。また、熱処理温度が850℃を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度B_rが低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550℃以上850℃以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570℃以上820℃以下である。

【0084】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、50kPa以下のArガスやN₂ガスなどの不活性ガスが好ましい。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0085】熱処理前の急冷合金中には、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相以外に、Fe₃B相、Fe₂₃B₆相、R₂Fe₁₄B相、およびR₂Fe₂₃B₃相等の準安定相が僅かに含まれていても良い。その場合、熱処理によって、R₂Fe₂₃B₃相は消失し、R₂Fe₁₄B相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基ホウ化物相（例えばFe₂₃B₃）や α -Fe相を結晶成長させることができる。

【0086】最終的には、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上50nm以下の組織（ナノコンポジット構造）が得られる。なお、磁気特性向上の観点から、軟磁性相

の平均結晶粒径は5nm以上50nm以下の範囲にあることが好ましい。本発明の場合、 α -Fe相や鉄基ホウ化物相のような軟磁性相が存在していても、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

【0087】なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉砕しておいてもよい。

【0088】熱処理後、得られた鉄基希土類合金磁石を微粉砕し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、ナノコンポジット磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁粉、例えばSm-Fe-N系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

【0089】上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

【0090】本発明のナノコンポジット磁石を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が150μm以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は1μm以上100μm以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が300μm以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30μm以上250μm以下である。さらに好ましい範囲は50μm以上150μm以下である。

【0091】（実施例と比較例）まず、下記の表1に示す組成を有する試料（No. 1～No. 6）の各々について、純度99.5%以上のB、C、Fe、Co、Ti、およびNdの材料を用いて総量が30gグラムとなるように秤量し、石英るつぼ内に投入した。ここで、試料No. 1～No. 5は本発明の実施例に相当し、試料No. 6は比較例に相当する。

【0092】

【表1】

		組成(at%)				0-10速度	熱処理温度
		Fe	B	R	M	M/s	℃
実施例	1	Fe68.5	15	Nd8.5	Ti8	20	680
	2	Fe72.5	15	Nd9.5	Ti3	15	740
	3	Fe70.0+Co2.5	15	Nd8.5	Ti4	20	680
	4	Fe71.5	B14+C1	Nd8.5	Ti5	12	700
	5	Fe66.5	15	Nd8.5	Ti10	25	720
比較例	6	Fe76.5	15	Nd8.5	—	30	760

【0093】表1において、例えば「M」と表示している欄の「Ti8」は、8原子%のTiを添加したことを示し、「—」の表示は、Tiを添加していないことを示している。

【0094】溶湯作製に用いた石英るつぼは、底部に直

径0.8mmのオリフィスを有しているため、上記原料は石英るつぼ内で溶解された後、合金溶湯となってオリフィスから下方に滴下することになる。原料の溶解は、圧力が1.33kPaのアルゴン雰囲気下において高周波加熱法を用いて行った。本実施例では、溶湯温度を1

500℃に設定した。

【0095】合金溶湯の湯面を26.7kPaのArガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を噴出させた。ロールは、その外周面の温度が室温程度に維持されるように内部が冷却されながら高速で回転する。このため、オリフィスから滴下した合金溶湯はロール周面に接触して熱を奪われつつ、周速度方向に飛ばされることになる。合金溶湯はオリフィスを介して連続的にロール周面上に滴下されるため、急冷によって凝固した合金は薄帯状に長く延びたりボン（幅：2～3mm、厚さ：20～50μm）の形態を持つことになる。

【0096】本実施例で採用する回転ロール法（単ロール法）の場合、冷却速度はロール周速度および単位時間当たりの溶湯流量によって規定される。この溶湯流量は、オリフィス径（断面積）と溶湯圧力とに依存する。本実施例では、オリフィスを直径0.8mm、溶湯圧力を26.7kPa、流下レートを約0.5～1kg

／分とした。

【0097】本実施例では、表1に示すように、ロール速度（ロール表面速度 V_s ）を設定した。

【0098】このようにして行った液体急冷法によって作製された急冷合金の組織をCuK α の特性X線によって調べたところ、いずれの試料もアモルファス相が大半を占める合金であることを確認した。透過電子顕微鏡写真に基づいて確認したところ、急冷凝固合金中にはアモルファス相と結晶相（TiB $_2$ 相）とが混在した組織が形成されていた。

【0099】次に、No. 1～No. 8の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、表1の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁気計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表2は、この測定結果を示している。

【0100】

【表2】

		磁 気 特 性		
		B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m 3)
実 施 例	1	0.83	957	111
	2	0.76	839	86
	3	0.79	906	105
	4	0.82	826	104
	5	0.70	1073	78
比 較 例	6	0.63	197	28

【0101】表2からわかるように、実施例の磁気特性は、比較例の磁気特性に比較して極めて優れたものであった。

【0102】図4は、No. 1（実施例）およびNo. 6の試料（比較例）の減磁曲線を示している。図4に示されるグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界Hの強度を示している。図4からわかるように、実施例の減磁曲線の角形性は比較例の角形性に比較して極めて良好である。比較例の場合、 α -Fe相の結晶粒径が大きいために角形性が劣化しているものと考えられる。図5および図6は、それぞれ、No. 1（実施例）およびNo. 6の試料（比較例）の熱処理前後におけるX線回折パターンを示している。

【0103】図5からわかるように、Tiを添加した実施例の場合、熱処理前（as-cast）における合金では結晶性を示す回折ピークはほとんど観察されないが、透過電子顕微鏡観察によれば、前述のようにTiB $_2$ が析出している。660℃で6分間の熱処理を行なった後は、Nd $_2$ Fe $_4$ B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークが観察されている。このとき、 α -Fe相の回折ピークも観察されているが、その強度は

大きくない。熱処理温度が780℃の場合は、 α -Fe相の回折ピークの強度が相対的に増加しており、 α -Fe相の結晶化温度はNd $_2$ Fe $_4$ Bの結晶化温度よりも高いと推定される。

【0104】これに対し、Tiを添加していない場合、図6に示されるように、660℃で6分間の熱処理を行なった後、Nd $_2$ Fe $_4$ B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークは観察されず、 α -Fe相の回折ピークが明確に観察された。このことは、Nd $_2$ Fe $_4$ B相の結晶化よりも先に α -Fe相が析出・成長していることを示している。熱処理温度が780℃の場合、 α -Fe相の回折ピークの強度が非常に強くなり、 α -Fe相の相大化が生じている。

【0105】図7および図8は、試料No. 3の合金の透過電子顕微鏡写真である。図7（a）は、急冷凝固後における合金中のTiB $_2$ 相を示し、図7（b）は、600℃6分の熱処理後における合金中のTiB $_2$ 相を示している。図8（a）は、上記の熱処理後における合金中のTiB $_2$ 相の周囲近傍の結晶相を示し、図8（b）は、上記の熱処理後における合金中のTiB $_2$ 相から離れた領域の結晶相を示している。

【0106】図7および図8からわかるように、結晶化熱処理前からTiB₂相が存在し、結晶化熱処理後は、TiB₂相の周囲近傍領域に粒径の比較的小さい結晶相が形成され、TiB₂相から離れた領域に粒径の比較的に大きな結晶相が形成されている。

【0107】

【発明の効果】本発明によれば、急冷凝固合金中にTi基ホウ化物相を生成することにより、必要な希土類元素の量を低減しながら、R₂F₆型化合物相の体積比率を増大させることによって保磁力を高め、しかも、磁化の高い強い強磁性相を形成することによって残留磁束密度を充分に向上させた鉄基希土類合金磁石が提供される。

【0108】また、本発明によれば、Tiを原料合金に添加することにより、液体急冷法を用いて急冷合金を作製する際に、比較的低い冷却速度でもα-F_e相の析出を抑制することができるため、液体急冷工程時のα-F_e相の生成が抑制され、被磁曲線の角形性が良好なものとなる。また、ストリップキャスト法のように、比較的低冷却速度が遅く、量産化に適した液体急冷法を用いることが可能になるため、製造コストの低減に極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による急冷凝固合金の組織を示しており、右側部分は、結晶化熱処理前(as-spun)における合金の組織構造を示し、左側部分は結晶化熱処理後の合金の組織構造を示している。

【図2】(a)は、アモルファス相中にTi基ホウ化物相が形成されている状態を示す模式的断面図であり、

(b)は、図示されている領域のTi濃度およびホウ素濃度の分布を模式的に示すグラフであり、(c)は、同領域のNd濃度およびFe濃度の分布を模式的に示すグラフである。

【図3】(a)は、本発明による鉄基希土類合金磁石のための急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、(b)は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【図4】No. 1(実施例)およびNo. 6の試料(比較例)の減磁曲線を示すグラフである。

【図5】No. 1(実施例)の熱処理前後におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図6】No. 6の試料(比較例)の熱処理前後におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図7】本発明の実施例について、結晶化熱処理前後におけるTiB₂相を示す透過電子顕微鏡写真である。

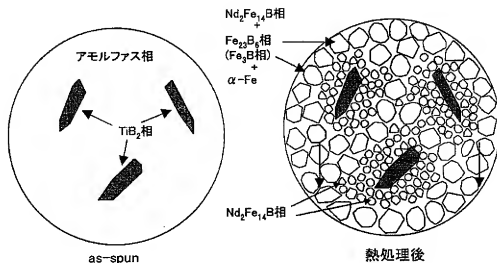
(a)は急冷凝固後における合金中のTiB₂相を示し、(b)は600℃6分の熱処理後における合金中のTiB₂相を示している。

【図8】本発明の実施例について、結晶化熱処理後の合金組織を示す透過電子顕微鏡写真である。(a)は600℃6分の結晶化熱処理後における合金中のTiB₂相の周囲近傍の結晶相を示し、(b)は上記結晶化熱処理後における合金中のTiB₂相から離れた領域の結晶相を示している。

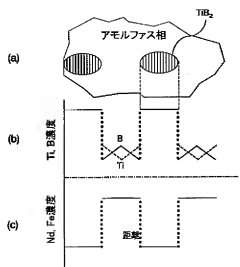
【符号の説明】

- 1 b、2 b、8 b、および9 b 雰囲気ガス供給口
- 1 a、2 a、8 a、および9 a ガス排出口
- 1 溶解室
- 2 急冷室
- 3 溶解炉
- 4 貯湯容器
- 5 出湯ノズル
- 6 ロート
- 7 回転冷却ロール
- 21 溶湯
- 22 合金薄帯

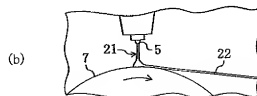
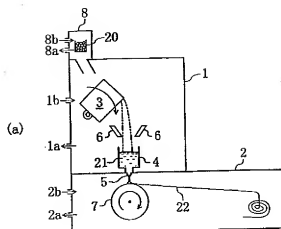
【図1】



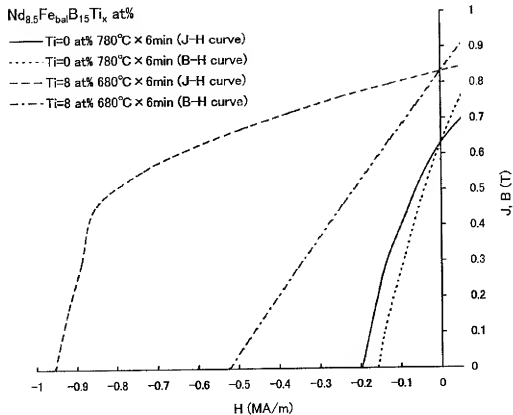
【図2】



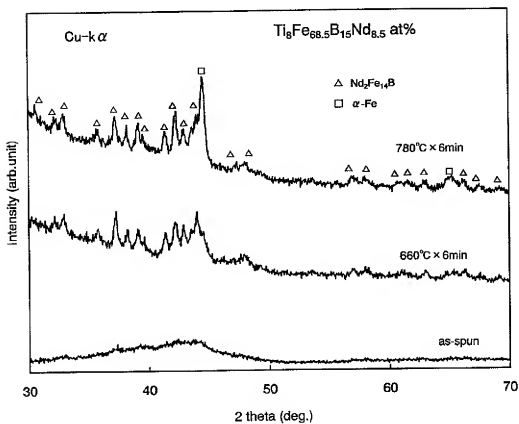
【図3】



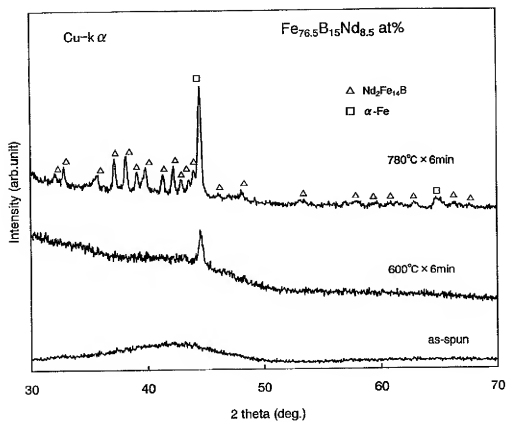
【図4】



【図5】

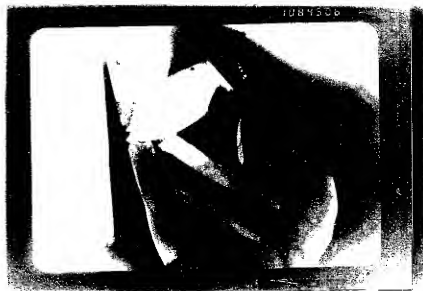


【図6】



【図7】

(a)

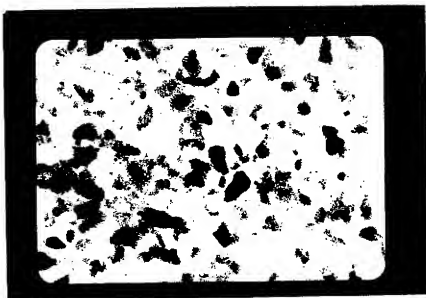


(b)



【図8】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 2 2 C 38/00

45/02

H 0 1 F 1/06

1/08

識別記号

3 0 3

F I

C 2 2 C 45/02

H 0 1 F 1/08

1/04

1/06

テーマコード(参考)

A

A

H

A

F ターム (参考) 4E004 DB02 TA01 TA03
4K017 AA04 BA06 BB06 BB12 BB13
DA04 EA03 EK01
4K018 AA27 BB07 BC01 BD01 KA46
5E040 AA03 AA04 AA19 BB04 BB05
BD00 CA01 EB07 HB11 NK01
NN06 NN12 NN13